

На правах рукописи

Червонцева Евгения Александровна

**АНАЛИТИКО – ЧИСЛЕННОЕ ИССЛЕДОВАНИЕ НАЧАЛЬНОЙ СТАДИИ
ПОТЕРИ МОРФОЛОГИЧЕСКОЙ УСТОЙЧИВОСТИ ФАЗОВОЙ ГРАНИЦЫ
ПРИ ЗАТВЕРДЕВАНИИ ИЗ РАСПЛАВА**

Специальность 01.04.14 – “Теплофизика и теоретическая теплотехника”

Автореферат

диссертации на соискание ученой степени
кандидата физико-математических наук

Екатеринбург 2010

Работа выполнена на кафедре технической физики ФГАОУ ВПО “Уральский федеральный университет имени первого Президента России Б.Н. Ельцина”.

Научный руководитель: доктор физико-математических наук
Селезнев Владимир Дмитриевич

Научный консультант: кандидат физико-математических наук
Мартюшев Леонид Михайлович

Официальные оппоненты: доктор физико-математических наук
Кашенко Михаил Петрович
доктор физико-математических наук
Александров Дмитрий Валерьевич

Ведущая организация: Институт теплофизики УрО РАН
г. Екатеринбург

Защита состоится «19» ноября 2010 г. в 15 часов 00 мин на заседании диссертационного совета Д 212.285.02 по защите докторских диссертаций при ФГАОУ ВПО “Уральский федеральный университет имени первого Президента России Б.Н. Ельцина” в аудитории I главного учебного корпуса.

Отзыв в одном экземпляре, заверенный гербовой печатью, просим направлять по адресу 620002, Екатеринбург, Мира 19, Уральский федеральный университет, ученому секретарю института.

С диссертацией можно ознакомиться в читальном зале библиотеки УрФУ

Автореферат разослан «____» _____ 2010 г.

Ученый секретарь
диссертационного совета,
доктор физ.-мат. наук _____ Г.И. Пилипенко

ОБЩАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА РАБОТЫ

Актуальность исследования.

Хорошо известно, что форма неравновесно растущего из расплава кристалла по истечению небольшого интервала времени становится морфологически неустойчивой. В результате, даже изначально шарообразные кристаллические зародыши приобретают в процессе роста сложную (например, дендритоподобную) форму. Этот процесс определяет микроструктуру слитка и, как следствие, его свойства. В этой связи исследование начальной стадии потери устойчивости формы является важным для технологий, связанных с выращиванием кристаллов. Помимо этого, рассмотрение начального этапа потери устойчивости оказывается полезным и с фундаментальной точки зрения. Приведем два примера.

1. В литературе при математическом описании устойчивости фронта затвердевания основное внимание уделяется возмущениям формы поверхности, имеющим очень малую амплитуду (линейный и слабонелинейный анализ на морфологическую устойчивость). Аналитическое исследование и расчет характеристик неравновесных структур (например, критического радиуса устойчивости) при морфологическом переходе в условиях присутствия произвольных возмущений можно отнести к недостаточно изученной проблеме в физике затвердевания. Это связано с тем, что решение подобного типа задач сопряжено с большими трудностями и связано с чрезвычайной громоздкостью и сложностью получаемых систем уравнений даже при рассмотрении начального этапа потери устойчивости. В качестве альтернативного метода решения может выступать прямой численный расчет теплофизических характеристик затвердевающей системы. Однако подобных работ мало, поэтому неясными остаются многие важные вопросы начального этапа потери устойчивости, связанные с влиянием нелинейной кинетики присоединения, конечности возмущений и режима затвердевания на морфологию растущего кристаллического зародыша.

2. Морфологические переходы, наблюдаемые при охлаждении расплава, являются примером неравновесных фазовых переходов. Законы, управляющие подобными переходами, очень широко исследуются в последнее время и еще во многом не поняты. Так, например, в рамках термодинамического описания существует гипотеза об определяющей роли производства энтропии при расчете неравновесных фазовых диаграмм и областей метастабильности. Результаты подобных расчетов требуют тщательной аналитической и численной проверки, которую в связи с математическими и численными сложностями в настоящее время целесообразнее всего проводить на наиболее простой стадии роста кристалла – начале морфологического перехода.

Цель работы: исследование начальной стадии потери морфологической устойчивости фронта затвердевания из расплава при наличии произвольных по амплитуде возмущений формы фазовой границы.

В рамках этой цели решались следующие задачи:

1. Слабонелинейный анализ морфологической устойчивости плоского кругового кристалла при квадратичной зависимости локальной скорости роста от переохлаждения для произвольного режима роста. Определение зависимости критического радиуса от амплитуды для различных возмущающих гармоник.
2. Разработка компьютерной программы численного расчета критического радиуса устойчивости плоского круглого и шарообразного кристаллов методом конечных элементов для произвольного режима роста и методики определения момента потери устойчивости.
3. Численный расчет задачи кристаллизации из расплава круглого и шарообразного слитков в условиях наличия возмущений формы поверхности раздела фаз произвольной амплитуды.
4. Проведение сравнения численно полученных критических размеров устойчивости с существующими теоретическими результатами.
5. Определение метастабильных областей сосуществования морфологических фаз для различных режимов роста.

Научная новизна

1. Впервые проведен слабонелинейный анализ морфологической устойчивости плоского круглого кристалла, растущего из расплава при малых переохлаждениях в случае произвольного режима роста при квадратичной зависимости локальной скорости роста от переохлаждения. Обнаружено, что учет квадратичности кинетики присоединения приводит к существенному (~18%) увеличению радиуса устойчивости по сравнению со значением, полученным для линейной кинетики.
2. Численно изучена начальная стадия потери морфологической устойчивости растущим плоским круглым и сферическим кристаллом (квазистационарное приближение) с использованием метода конечных элементов и определена зависимость критического размера устойчивости кристалла от режима роста, амплитуды и моды возмущения. Показано, что для всех исследованных гармоник критический размер устойчивости с увеличением амплитуды возмущения убывает до некоторого значения, названного в работе бинодалью.
3. Численно показана возможность сосуществования двух и более различных морфологических фаз при двумерном и трехмерном затвердевании, что согласуется с экспериментальными наблюдениями одновременного роста кристаллов различной формы.
4. Значения критического радиуса бинодали, полученные численным расчетом, сравниваются с соответствующими результатами, полученными с применением принципа максимума производства энтропии, и показано их хорошее соответствие, особенно в режиме, когда затвердевание лимитируется отводом тепла.

Защищаемые положения

1. Традиционно применяемый критерий морфологической устойчивости, основанный на анализе поведения лишь базовой возмущающей гармоник, становится неадекватным из-за повышения роли вторичных гармоник с увеличением амплитуды возмущения. В этом случае необходимо применять новый критерий неустойчивости, основанный на анализе суммарного вклада всех возникающих гармоник.

2. Полученные в результате численного расчета зависимости критического радиуса от амплитуды возмущения формы роста позволяют ввести критический радиус бинодали (соответствующий минимуму этой зависимости) по аналогии с равновесными фазовыми переходами.

3. Критические радиусы устойчивости зависят от амплитуды возмущения формы кристалла таким образом, что области метастабильности могут перекрываться для соседних гармоник. Это соответствует известным опытным фактам одновременного возникновения из расплава кристаллов различной формы.

4. Число сосуществующих морфологических фаз зависит от режима роста, чем режим роста ближе к кинетическому, тем больше их количество.

5. Хорошее соответствие значений критических радиусов бинодали, полученных численными расчетами и на основе принципа максимума производства энтропии, позволяет рекомендовать второй способ для определения неравновесных фазовых диаграмм метастабильного роста кристаллов.

Практическая ценность

Полученные в диссертации результаты имеют важное значение для получения материалов с заданными свойствами, так как определяют форму границы затвердевающей фазы в зависимости от теплофизических параметров проведения процесса кристаллизации.

Апробация работы. Результаты исследования были представлены и обсуждены на международном междисциплинарном симпозиуме “Фракталы и прикладная синергетика” (Москва, 2003), XI и XIII Национальной конференции по росту кристаллов (Москва, 2004, 2008), Международной конференции “Кристаллические материалы” (Харьков, Украина, 2005), III Российском совещании “Метастабильные состояния и флуктуационные явления” (Екатеринбург, 2005), XI Всероссийской научной конференции студентов-физиков и молодых ученых (Екатеринбург, 2005), на семинарах кафедры молекулярной физики физико-технического факультета УГТУ-УПИ.

Публикации. Результаты исследования изложены в 4 статьях в рецензируемых журналах (входящих в список ВАК), в статье в сборнике трудов и 7 тезисах докладов конференций.

Структура и объем работы. Диссертация состоит из введения, четырех глав и заключения. Объем работы – 110 страниц, в том числе 28 рисунков, 8 таблиц, библиографический список содержит 87 источников.

ОСНОВНОЕ СОДЕРЖАНИЕ РАБОТЫ

Во введении сформулированы актуальность темы, цель диссертационной работы, научная новизна и основные положения, выносимые на защиту.

В первой главе проводится обзор литературных данных, посвященных изучению начальной стадии потери морфологической устойчивости фронта кристаллизации при неравновесном росте кристаллов. Приведены примеры потери морфологической устойчивости при затвердевании из расплавов, образования разветвленных структур в квазидвумерных и трехмерных системах. Механизм потери морфологической устойчивости кристаллом при неравновесном затвердевании из расплава в случае изотропной поверхностной кинетики основан на противоборстве двух факторов: дестабилизирующего (неравновесного процесса теплоотвода от фронта кристаллизации) и стабилизирующего (межфазного поверхностного натяжения). Далее приведены типичные упрощающие предположения, используемые в литературе для построения модели анализа морфологической устойчивости кристалла.

В классической постановке рассматривается квазистационарное затвердевание из переохлажденного расплава изолированной частицы (теплоотвод через кристалл отсутствует) в предположении изотропности свободной поверхностной энергии и кинетического коэффициента кристаллизации [Чернов А.А., Гиваргизов Е.И., Багдасаров Х.С. и др. Современная кристаллография т. 3. Образование кристаллов. М: Наука, 1980, 407 с.]:

$$\nabla^2 T = 0, \quad (1)$$

$$T(R_\infty) = T_\infty, \quad (2)$$

$$\lambda \left. \frac{\partial T}{\partial \vec{e}} \right|_\Pi = \beta_n L_v (T_s - T)^n \Big|_\Pi. \quad (3)$$

Уравнение (1) - это уравнение Лапласа, описывающее поле температуры расплава. Условие (2) задает температуру T_∞ расплава на расстоянии R_∞ от фазовой границы. Условие (3) – представляет собой уравнение баланса тепла на поверхности кристалла Π . Здесь β_n – кинетический коэффициент кристаллизации, λ – теплопроводность расплава, T_s – температура плавления кристалла с поверхностью произвольного типа, L_v – удельная скрытая теплота плавления, n – показатель степени, определяющий тип кинетики присоединения частиц к поверхности, \vec{e} - нормаль к поверхности Π .

Основная часть главы представляет собой обзор и анализ теоретических методов исследования начальной стадии потери морфологической устойчивости модели (1)-(3). Приведены результаты классического линейного анализа для сферического и плоского круглого кристаллов, затвердевающих из расплава в случае произвольного режима роста. Указано, что данный подход не позволяет определить критический размер устойчивости кристалла по отношению к не бесконечно малым (произвольным) возмущениям формы, однако, возмущения с конечной амплитудой наиболее распространены в природе и представляют интерес с практической точки зрения. Более того, классический линейный анализ

не дает объяснения явления сосуществования морфологических фаз. В качестве метода аналитического исследования потери морфологической устойчивости при небесконечно малых возмущениях в литературе используется слабонелинейный анализ, основанный на нахождении решения (1)-(3) в виде нескольких первых членов ряда по степеням амплитуды возмущения.

Отмечено, что слабонелинейный анализ морфологической устойчивости плоского круглого кристалла при произвольном режиме роста проведен только для случая линейной кинетики присоединения частиц ($n=1$). Однако, квадратичная зависимость локальной скорости роста от переохлаждения ($n=2$), также очень распространена в природе. Поэтому, представляется актуальной задача о рассмотрении затвердевании плоского круглого слитка из расплава с $n=2$ в уравнении (3). Так же подчеркнуто, что критический радиус часто уменьшается с ростом амплитуды возмущения, что лишь косвенно указывает наличие метастабильной области, где возможен одновременный рост возмущенного и невозмущенного кристаллов. Однако, слабонелинейный анализ является достаточно громоздким и не позволяет проанализировать устойчивость фронта кристаллизации при наличии произвольных возмущений. Поэтому представляется важным проведение численного анализа начальной стадии роста плоского круглого и сферического кристаллов при произвольных амплитудах возмущения. Отметим, что количество работ в области численного анализа начальной стадии потери морфологической устойчивости крайне мало, исследованы лишь некоторые частные случаи, а существующие результаты не обладают высокой точностью.

Во второй главе впервые проведен слабонелинейный анализ морфологической устойчивости плоского кругового кристалла, затвердевающего из переохлажденного расплава, в случае квадратичной зависимости скорости роста от переохлаждения при произвольном режиме роста. Постановка задачи совпадает с (1)-(3) для случая $n=2$. При обезразмеривании (1)-(3) был использован масштаб длины, в качестве которого был выбран критический радиус зародышеобразования $R^* = T_0 \Gamma / (T_0 - T_\infty)$, здесь Γ – поверхностное натяжение, T_0 – температура плавления кристалла с плоской поверхностью. В результате получены безразмерная температура $u = (T_0 - T) / T_0$ и безразмерный комплекс $\alpha = \lambda / \beta_2 R^* T_0 L_v$, характеризующий режим роста ($\alpha \rightarrow 0$ – режим роста, лимитируемый теплопроводностью, $\alpha \rightarrow \infty$ – кинетический режим роста).

Поверхность возмущенной круглой частицы описывается уравнением $r = \rho + \delta \cos(k\varphi)$, где δ – амплитуда возмущения в единицах R^* , k – мода возмущающей гармоники, φ – полярный угол, ρ – радиус невозмущенного кристалла в единицах R^* . Внешняя граница выбиралась на расстоянии $\rho_\infty = \rho \exp(A_\lambda)$, где параметр A_λ связан с относительным переохлаждением Δ [Coriell S.R., Parker R.L. // J. Appl.Phys. 1965. , v.36, №2, p.632-637].

Решение задачи проводилось в третьем порядке разложения поля температуры расплава по амплитуде возмущения

$$u(r, \varphi) = u_0(r) + u_1(r, \varphi)\delta + u_2(r, \varphi)\delta^2 + u_3(r, \varphi)\delta^3. \quad (4)$$

С помощью подстановки (4) в определяющее уравнение (1) и граничные условия (2-3), найдены соответствующие коэффициенты разложения:

$$u_0 = \Delta + \frac{\Delta \left(2A_\lambda (\rho - 1) + \alpha - \sqrt{4A_\lambda (\rho - 1)\alpha + \alpha^2} \right)}{2A_\lambda^2 \rho} \ln(r / \rho_\infty), \quad (5)$$

$$u_1(r, \varphi) = A_1 \cdot \cos(k\varphi) \left(\frac{\rho_\infty^k}{r^k} - \frac{r^k}{\rho_\infty^k} \right), \quad (6)$$

$$u_2(r, \varphi) = B_{20} \ln(r / \rho_\infty) + A_2 \cdot \cos(2k\varphi) \left(\frac{\rho_\infty^{2k}}{r^{2k}} - \frac{r^{2k}}{\rho_\infty^{2k}} \right), \quad (7)$$

$$u_3(r, \varphi) = \frac{A_{3,k}}{\rho_\infty^k} \cos(k\varphi) \left(\frac{\rho_\infty^k}{r^k} - \frac{r^k}{\rho_\infty^k} \right) + \frac{A_{3,3k}}{\rho_\infty^{3k}} \cos(3k\varphi) \left(\frac{\rho_\infty^{3k}}{r^{3k}} - \frac{r^{3k}}{\rho_\infty^{3k}} \right). \quad (8)$$

Коэффициенты A_1 , A_2 , $A_{3,k}$, $A_{3,3k}$, B_{20} имеют очень громоздкий вид и приведены в диссертации, $\Delta = (T_0 - T_\infty) / T_0$ - относительное переохлаждение.

Скорость роста кристалла была найдены в виде

$$V \sim \frac{\partial T}{\partial \bar{e}} = V_0(\delta^2) + V_1(\delta, \delta^3) \cos k\varphi + V_2(\delta^2) \cos 2k\varphi + V_3(\delta^3) \cos 3k\varphi. \quad (9)$$

Явные выражения для V_1 , V_2 , V_3 . приведены в диссертации. Для нахождения критического радиуса морфологической устойчивости применялся традиционный критерий, основанный на анализе скорости роста амплитуды базовой (накладываемой гармоник), т.е. решалось уравнение $V_l = 0$ относительно ρ [Debroy P.P., Sekerka R.F.//Phys. Rev. E, v. 51, 1995. P. 4608-4651]. Критический радиус морфологической устойчивости был найден в виде

$$\rho = \rho_0 + \rho_2 \delta^2. \quad (10)$$

Выражения для коэффициентов ρ_0 - линейного радиуса морфологической устойчивости и ρ_2 - поправки второго порядка малости приведены в тексте диссертации.

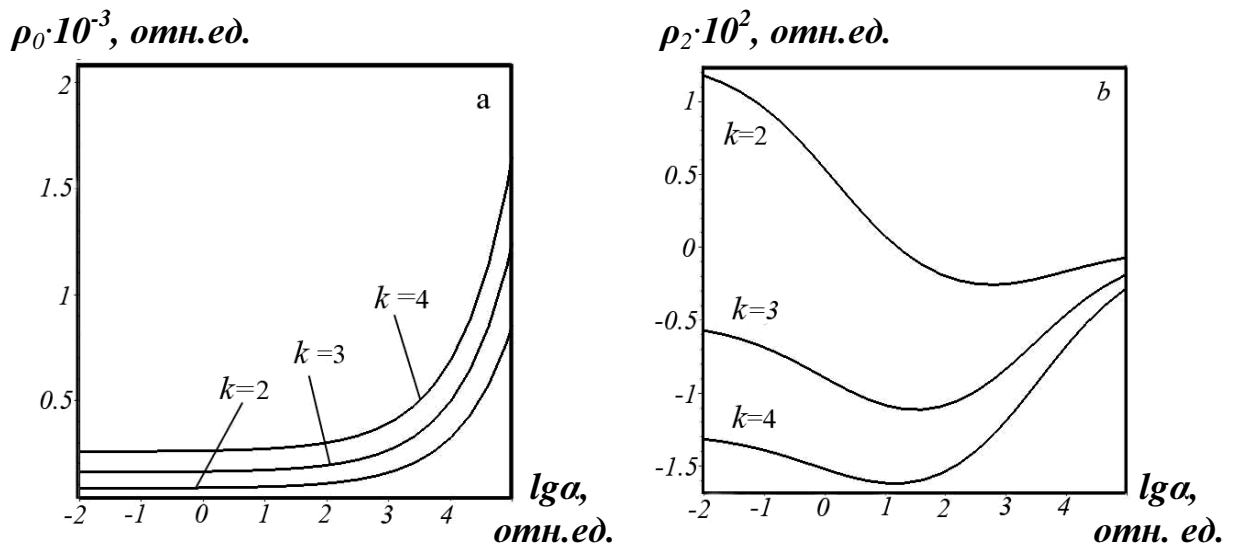


Рис.1. Зависимость линейного радиуса устойчивости ρ_0 (a) и квадратичной поправки ρ_2 (b) от параметра α для различных номеров возмущающих гармоник k в случае квадратичной кинетики присоединения частиц, $A_\lambda = 14$.

Как видно из рис.1(а) ρ_0 возрастает с увеличением параметра α , т.е. кристалл будет терять устойчивость при большем критическом размере. Действительно, в этом случае температурное поле вокруг кристалла становится более однородным, и влияние дестабилизирующего фактора ослабевает. Согласно (10) и расчетам, представленным на рис. 1(б), увеличение амплитуды возмущения приводит к уменьшению критического радиуса устойчивости за исключением случая с $k=2$ и $lg\alpha=-2..1$. Проведенное сравнение результатов для квадратичной и линейной зависимости скорости роста от переохлаждения обнаружило их качественное сходство и количественное отличие, а именно увеличение (~18%) линейного радиуса устойчивости для квадратичной кинетики присоединения.

Результаты расчетов показали, что в случае очень малых возмущений $\delta < 0.01$ $V_1 \gg V_2, V_3$, т.е. вклад вторичных гармоник пренебрежимо мал. Однако, при увеличении амплитуды возмущения их вклад существенно увеличивается (см. табл.1) и значения скоростей роста амплитуды вторичных гармоник становятся сравнимыми и больше скоростей роста базовой гармоники.

α	k	Базовая (накладываемая) гармоника	Вторичные (возникающие) гармоники	
		V_1	V_2	V_3
0.1	2	$-3.5 \cdot 10^{-5}$	$7.1 \cdot 10^{-5}$	$-8.7 \cdot 10^{-7}$
	3	$-9.8 \cdot 10^{-6}$	$2 \cdot 10^{-5}$	$-1.8 \cdot 10^{-7}$
100	2	$-2.9 \cdot 10^{-7}$	$2.7 \cdot 10^{-7}$	$-9.6 \cdot 10^{-10}$
	3	$-1.9 \cdot 10^{-7}$	$1.9 \cdot 10^{-7}$	$-6.1 \cdot 10^{-10}$

ρ , отн. ед.

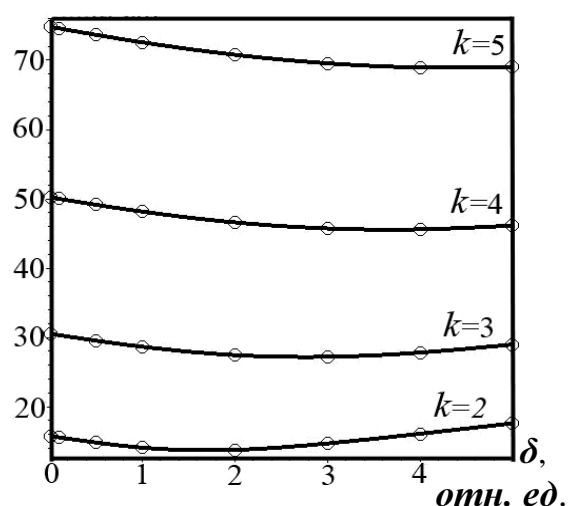


Таблица 1. Вклад вторичных гармоник в скорость роста кристалла вблизи критического радиуса устойчивости. $\delta=0.05$.

Рис. 2. Зависимость критического радиуса устойчивости от амплитуды возмущения для различных номеров возмущающих частот k , $\alpha=0.1$, рассчитанные на основании критерия, учитывающего вклад вторичных гармоник в скорость роста. $A_\lambda = 2.46$.

Таким образом, традиционный критерий определения критического радиуса оказывается слишком грубым и необходим новый критерий морфологической устойчивости, учитывающий вклад вторичных гармоник в локальную скорость роста. В диссертации предложен критерий, основанный на сравнении средней скорости роста частицы и скорости роста наибольшего выступа на ее поверхности. Помимо простоты к преимуществам такого критерия

можно отнести то, что при стремлении возмущений к нулю критические радиусы, найденные с помощью нового критерия и традиционного полностью совпадают.

Из рис. 2 видно, что критические радиусы устойчивости, полученные с помощью предложенного критерия также уменьшаются по мере увеличения амплитуды возмущения формы роста для всех гармоник при произвольном режиме роста затвердевания.

Третья глава посвящена численному анализу морфологической устойчивости плоского круглого зародыша, растущего из переохлажденного расплава в случае произвольного режима роста. Постановка задачи аналогична рассмотренной в главе 2, лишь только $n=1$.

Использовался метод конечных элементов, реализованный в пакете MATLAB. На первом этапе определялось поле температуры расплава вблизи возмущенной поверхности кристалла. На втором – скорость роста кристаллического зародыша. Сравнения рассчитанных численно критических радиусов устойчивости при стремлении амплитуды возмущения к нулю с результатами, ранее полученными аналитически в рамках линейного и слабонелинейного анализа, использовались для верификации расчетного алгоритма.

Численный расчет (см., например табл.2) подтвердил результаты предыдущей главы о неприменимости традиционного критерия для определения критического размера.

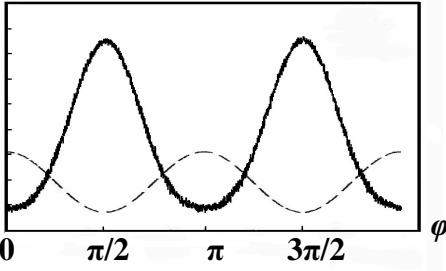
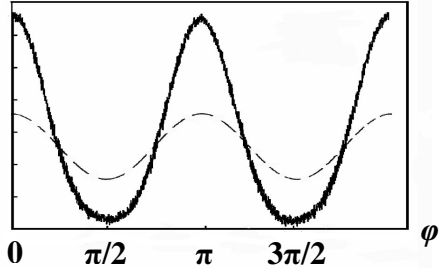
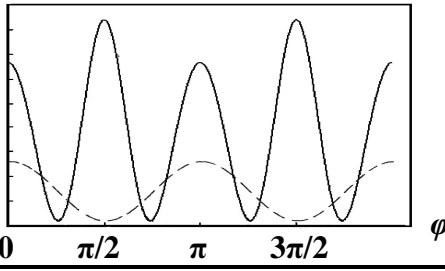
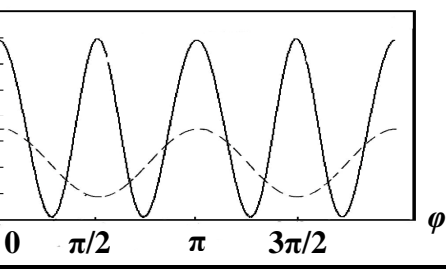
δ	Устойчивый рост согласно критерию $V_l = 0$	Неустойчивый рост согласно критерию $V_l = 0$
0.01	<p>V, отн. ед.</p> 	<p>V, отн. ед.</p> 
0.5	<p>V, отн. ед.</p> 	<p>V, отн. ед.</p> 

Таблица 2. Зависимости скорости роста кристалла от полярного угла вблизи критического радиуса устойчивости. Поверхность кристалла -пунктирная линия, $k=2$, $\alpha=0.1$.

Так, для $\delta \sim 0.01$ зависимость скорости от угла содержит только базовую гармонику, которая “переворачивается” при переходе от устойчивого к неустойчивому росту в достаточно узком диапазоне изменения ρ (~ 0.01). В случае возмущения поверхности частицы гармоникой той же частоты, но с существенно большей амплитудой ($\delta \sim 0.5$) очевиден возросший вклад вторичных гармоник в скорость роста.

На рис. 3 приведены типичные зависимости критического размера устойчивости от амплитуды возмущения для двух режимов роста, полученные численно с помощью нового критерия. Подробные результаты численного расчета приведены в диссертации.

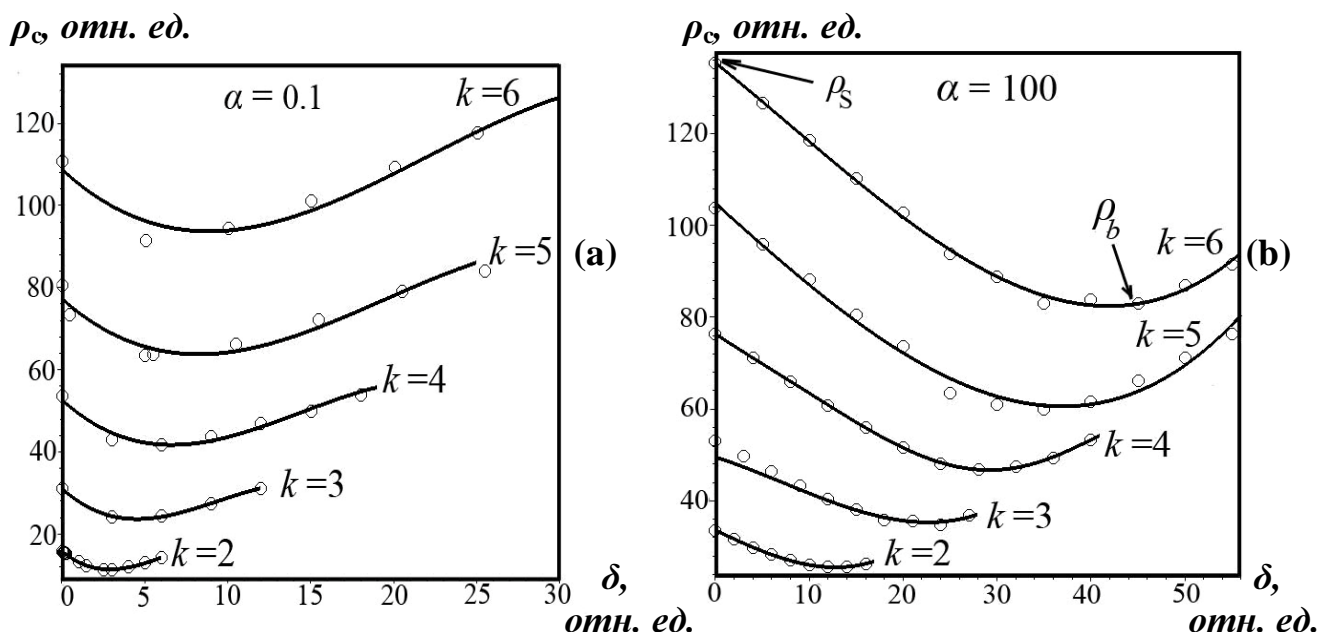


Рис. 3 Зависимости критического радиуса устойчивости от амплитуды возмущения $\rho_c(\delta)$ для различных номеров возмущающих гармоник и режимов роста.

Очевидно, что зависимость имеет две особые точки - точку при стремлении амплитуды возмущения к нулю и точку минимума. Рассматривая полученные результаты с точки зрения представлений, выработанных при описании классических фазовых переходов, первая точка названа в диссертации радиусом спинодали (ρ_s), а вторая - радиусом бинодали (ρ_b). Переход к неустойчивому росту может в зависимости от уровня возмущений наблюдаться в области от ρ_b до ρ_s , которую по аналогии с равновесными фазовыми переходами названа метастабильной.

Рассчитанные численно значения бинодали ρ_b близки к значениям, предсказанным ранее аналитически с помощью принципа максимума производства энтропии. Так, для параметра $\alpha=1$, $k=3$ полученные численно и аналитические радиусы бинодали составили $\rho_b=23.9$ и $\rho_{b,MEPP}=24.4$ соответственно, для $\alpha=10$, $k=4$ $\rho_b=40.9$ и $\rho_{b,MEPP}=41.7$. Подробное сравнение проведено в диссертации. Отмечено, что наилучшее совпадение наблюдается для режима роста лимитируемого теплопроводностью.

Поведение метастабильной области в зависимости от режима роста кристалла для различных номеров возмущающих частот представлено на рис. 4 (а). При $\alpha > 10$ для кинетического режима наблюдается пересечение метастабильных областей, бинадаль $k+1$ гармоники и спинодаль k пересекаются, в результате чего метастабильные области соседних гармоник накладываются друг на друга. При больших значениях α возможно пересечение трех и более метастабильных областей. Как следствие, в промежуточном и кинетическом режиме роста в случае роста в среде, в которой присутствуют возмущения различной амплитуды и частоты, возможно одновременное сосуществование и развитие из круглого зародыша частиц разной формы – различных морфологических фаз.

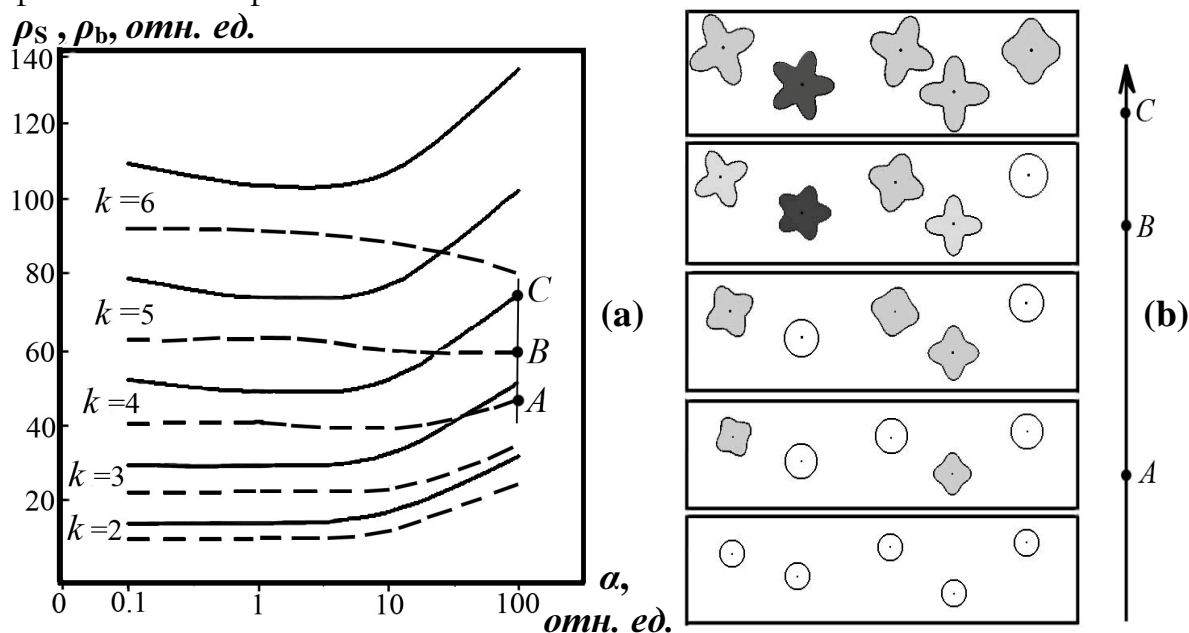


Рис. 4 (а) - Зависимость радиуса спинодали ρ_s (сплошная линия) и радиуса бинадали ρ_b (пунктирная линия) от режима роста для различных номеров возмущающих частот k , (b) – возможная эволюция растущих частиц в среде со временем вдоль линии AC.

На рис. 4 (b) наглядно проиллюстрирована возможная эволюция растущих частиц со временем в среде, в которой возможны возмущения с $k \geq 4$ произвольной амплитуды, приводящие к искажениям границы. Считается, что чем больше амплитуда возмущений, тем более редко их появление (как во времени, так и в пространстве), и, напротив, возмущений с амплитудой, стремящейся к нулю, бесконечно много. Если физико-химические параметры среды и образующейся в ней частицы соответствуют значению α , равному 100, рост частиц происходит вдоль прямой линии AC. До точки A все частицы имеют круглую форму, которая устойчива относительно существующих в среде возмущений. Начиная с точки A (бинадали) часть частиц, оказавшихся вблизи достаточно больших возмущений с модой $k=4$, теряет устойчивость (см. рис. 4(b)). Так как доля возмущений с большой амплитудой относительно невелика, то и доля таких переходов незначительна. Чем дальше размер частиц, еще не потерявших устойчивость, от точки A, тем возмущения меньших амплитуд способны перевести частицу в неустойчивое состояние и так как доля таких

возмущений увеличивается, то и число круглых частиц уменьшается. Таким образом, на интервале АВ можно наблюдать сосуществование двух форм роста: метастабильных круглых частиц и потерявших устойчивость частиц с развивающимися возмущениями, соответствующими $k=4$. После точки В (бинодали для возмущений с $k=5$) возможно появление в среде частиц третьего типа – за счет потери устойчивости круглых частиц относительно возмущений с $k=5$ (см. рис. 4(б)). Таким образом, на интервале ВС наблюдается сосуществование трех морфологических фаз. После точки С (спинодали для возмущений с $k=4$) все оставшиеся круглые частицы становятся неустойчивыми по отношению к возмущениям с $k=4$ бесконечно малой амплитуды (количество таких возмущений в окружающей среде огромно).

Четвертая глава посвящена численному анализу морфологической устойчивости шарообразного кристалла, затвердевающего из переохлажденного расплава при произвольном режиме роста. Постановка задачи аналогична (1)-(3), $n=1$. При обезразмеривании использовался критический радиус зародышеобразования $R^* = 2T_0\Gamma/(T_0 - T_\infty)$, в результате безразмерная температура получена в виде $u = (T_0 - T)/(T_0 - T_\infty)$, параметр $\alpha = \lambda/\beta_1 L_v R^*$.

Уравнение возмущенной поверхности сферической частицы представляется в виде $r = \rho + \delta Y_l^m(\theta, \varphi)$, где δ - амплитуда возмущения в единицах критического радиуса зародышеобразования, $Y_l^m(\theta, \varphi)$ - сферическая функция ($0 \leq \theta \leq \pi$, $0 \leq \varphi \leq 2\pi$), ρ - радиус невозмущенной сферы в единицах R^* . В диссертации подробно обоснованы особенности, связанные с выбором внешней границы, тестированием численной схемы и другими техническими особенностями расчета.

Для оптимизации расчетного алгоритма с точки зрения скорости и точности численного счета в диссертации рассматривались лишь возмущения аксиальной симметрии вида $Y_l^0(\theta)$. Численный расчет критического радиуса реализован в среде MATLAB методом конечных элементов. Использовался критерий морфологической устойчивости, введенный в главе 2.

Зависимости критического радиуса от амплитуды возмущения (см., например, рис. 5) свидетельствуют о том, что характер изменения критического размера устойчивости ρ_c с увеличением амплитуды возмущения δ одинаков для всех возмущающих частот l и режимов роста. При возрастании δ критический радиус уменьшается до некоторого значения, достигая минимума, после чего наблюдается его увеличение. Как и в двумерном случае, здесь можно ввести радиусы спинодали ρ_s и бинодали ρ_b . В диссертации проведено сравнение рассчитанных численно радиусов бинодали с полученными ранее значениями в рамках принципа максимума производства энтропии, показано их совпадение для режима роста, лимитируемого теплопроводностью (для $\alpha=0.01$, $k=2$ полученные численно и аналитические радиусы бинодали составили $\rho_b=4.9$ и $\rho_{b,MEPP}=4.0$ соответственно, для $\alpha=0.05$, $k=4$ $\rho_b=13.0$ и $\rho_{b,MEPP}=12.2$).

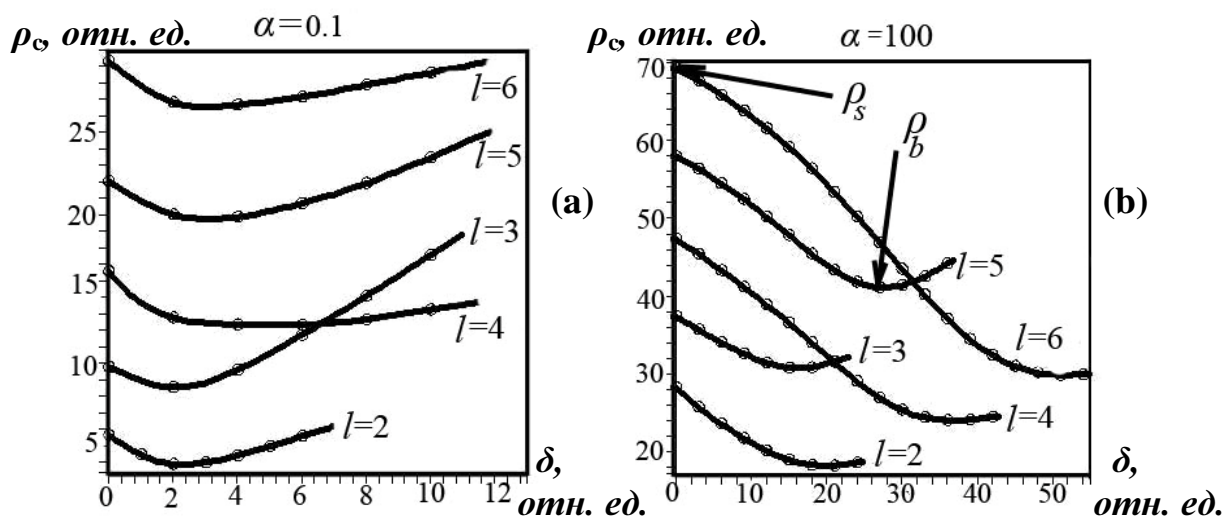


Рис. 5 Зависимость критического радиуса морфологической устойчивости ρ_c от амплитуды возмущения δ для различных возмущающих мод l и режимов роста (a) – $\alpha=0.1$, (b) – $\alpha=100$.

Морфологическая фазовая диаграмма, полученная по результатам расчета, представлена на рис.6 (a). На ней показано поведение метастабильных областей для всех возмущающих частот. Для промежуточного и кинетического режима роста сферической частицы из расплава при наличии возмущений различной амплитуды и частоты характерно явление сосуществования морфологических фаз, т.е. возможно одновременное развитие из шарообразного зародыша большого числа частиц разной формы. Данное явление проиллюстрировано на рис. 6 (b).

ρ_s, ρ_b , *отн. ед.*

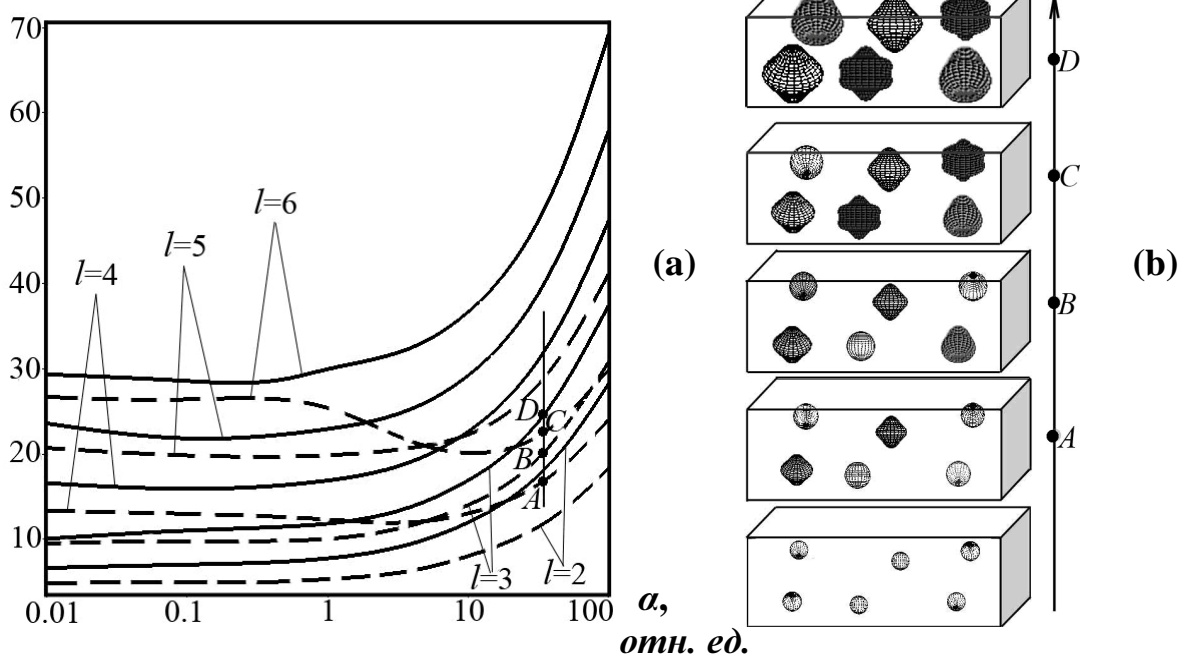


Рис. 6 Зависимость спинодали ρ_s и бинодали ρ_b от режима роста α для различных возмущающих мод l (a), возможная эволюция растущих частиц в среде со временем (b)

ОСНОВНЫЕ РЕЗУЛЬТАТЫ И ВЫВОДЫ РАБОТЫ

1. Проведен слабонелинейный анализ морфологической устойчивости плоского круглого кристалла, затвердевающего из расплава в случае квадратичной зависимости локальной скорости роста от переохлаждения для произвольного режима роста. Обнаружено, что учет квадратичности кинетики присоединения приводит к увеличению критического радиуса устойчивости по сравнению со значением, полученным для линейной кинетики.
2. В рамках слабонелинейного и численного исследования начальной стадии потери морфологической устойчивости двумерным кристаллом обоснована неприменимость традиционного критерия оценки критического радиуса при наличии произвольных амплитуд возмущения. Для учета возрастающего вклада вторичных гармоник в локальную скорость роста кристалла предложен альтернативный критерий морфологической устойчивости.
3. С помощью численного расчета методом конечных элементов для случая затвердевания плоского круглого и шарообразного кристаллов при наличии произвольных по амплитуде возмущений обнаружено уменьшение критического размера устойчивости до некоторого значения, после которого наблюдается его увеличение с ростом амплитуды для всех возмущающих мод и режимов роста. По аналогии с равновесными фазовыми переходами обнаруженная точка минимума названа бинодалью.
4. Полученные численно критические радиусы бинодали для плоского круглого и сферического кристаллов при некинетическом и промежуточном режиме роста хорошо согласуются с ранее определенными бинодалями на основе аналитических расчетов с помощью принципа максимума производства энтропии.
5. Показано, что при переходе к кинетическому режиму роста для плоского круглого и сферического кристаллов области метастабильности начинают перекрываться. Это указывает на возможность одновременного образования различных форм кристаллов в рассматриваемом диапазоне режимов роста.
6. Прямыми численными расчетами найдено, что критические радиусы устойчивости как функции амплитуды возмущения шаровой поверхности для различных гармоник могут пересекаться друг с другом, что означает возможность путем варьирования амплитуды возмущения поменять порядок возникновения неустойчивых мод.
7. Исследованные особенности начальной стадии роста, выявленные роли амплитуды возмущения формы кристалла и режима роста могут быть использованы для получения выращиваемых из расплава кристаллов с необходимыми свойствами.

Основные результаты опубликованы в следующих работах:

1. Мартюшев Л.М., Сальникова Е.М., Червонцева Е.А. Слабонелинейный анализ на морфологическую устойчивость двумерного цилиндрического кристалла // **ЖЭТФ**, 2004. т. 125, вып. 5, С.1128-1138.
2. Martyushev L.M., Chervontseva E.A. Morphological stability of a two-dimensional cylindrical crystal with a square-law supersaturation dependence of a growth rate // **Journal of Physics: Condensed Matter**, 2005. V. 17. P. 2889-2902.
3. Martyushev L.M., Chervontseva E.A. On the problem of the metastable region at morphological instability // **Physics Letters A**, 2009. V. 373. P.4206 – 4213.
4. Martyushev L.M., Chervontseva E.A. Coexistence of axially disturbed spherical articles during their nonequilibrium growth // **EPL (Europhysics letters)**, 2010. V. 90. P. 10012 p1- p6.
5. Сальникова Е.М., Мартюшев Л.М., Червонцева Е. А. Анализ морфологической устойчивости двумерного цилиндрического кристалла // **Труды международного междисциплинарного симпозиума “Фракталы и прикладная синергетика”**. Москва. 2003. С. 71-72.
6. Червонцева Е.А., Мартюшев Л.М. Слабонелинейный анализ на морфологическую устойчивость кристалла при квадратичной зависимости локальной скорости роста от пересыщения // **Тезисы докладов XI Национальной конференции по росту кристаллов**. Москва. 2004. С.26.
7. Мартюшев Л.М., Червонцева Е.А., Серебренников С.В. Потеря морфологической устойчивости как неравновесный фазовый переход. // **Сборник тезисов III Российского совещания “Метастабильные состояния и флуктуационные явления”**. Екатеринбург. 2005. С. 50.
8. Червонцева Е.А., Мартюшев Л.М. Морфологическая устойчивость двумерного цилиндрического кристалла при линейной и квадратичной зависимостях локальной скорости роста от пересыщения // **Сборник тезисов XI Всероссийской научной конференции студентов-физиков и молодых ученых**, Екатеринбург. 2005. С. 136-137.
9. Martyushev L.M., Chervontseva E.A. Morphological stability of a two-dimensional cylindrical crystal at the square-law dependence of a growth rate from a supersaturation // **Тезисы докладов международной конференции “Кристаллические материалы (ICSM 2005)”** Харьков, Украина, 2005. Р. 207.
10. Мартюшев Л.М., Серебренников С.В., Червонцева Е.А. Потеря морфологической устойчивости кристалла как неравновесный фазовый переход // **Метастабильные состояния и фазовые переходы. Сборник научных трудов. Вып.8**. Екатеринбург: УрО РАН, 2006. стр. 147-153.
11. Мартюшев Л.М., Червонцева Е.А. Оценка морфологической устойчивости кристаллического зародыша круглой формы при произвольных возмущениях // **Тезисы докладов XIII Национальной конференции по росту кристаллов**. Москва. 2008. с.151.
12. Червонцева Е.А., Мартюшев Л.М. Численный анализ морфологической устойчивости кристаллического зародыша круглой формы при малых возмущениях // **Тезисы докладов XIII Национальной конференции по росту кристаллов**. Москва. 2008. с.152.

Подписано в печать

Плоская печать

Формат 60x84 1/16

Бумага писчая

Тираж 100 экз.

Заказ
